



(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 089 497**  
**A2**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83101644.9

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 09 D 3/72**  
**C 09 D 5/38**

(22) Anmeldetag: 21.02.83

(30) Priorität: 19.03.82 DE 3210051

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
28.09.83 Patentblatt 83/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft  
Am Neumarkt 30  
D-2000 Hamburg 70(DE)

(72) Erfinder: Drexler, Hermann-Josef, Dipl.-Chem. Dr.  
Bergstrasse 23  
D-8702 Gunterleben(DE)

(72) Erfinder: Ebner, Franz  
Nonnengarten 4  
D-8702 Kist(DE)

(72) Erfinder: Hille, Hans-Dieter  
In der Schlade 24  
D-5060 Bergisch Gladbach(DE)

(72) Erfinder: Poth, Ulrich  
Albachtener Strasse 53  
D-4400 Münster(DE)

(74) Vertreter: Habbel, Hans-Georg, Dipl.-Ing.  
Postfach 3429 Am Kanonengraben 11  
D-4400 Münster(DE)

(54) Wasserverdünnbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges.

(57) Die Erfindung betrifft ein wasserverdünnbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges, das Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel, und andere übliche Hilfsstoffe enthält. Das Überzugsmittel enthält als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70, die hergestellt worden ist durch Umsetzung  
(A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3000, mit  
(B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht,

(C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend wäßrige Phase und  
(D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.

EP 0 089 497 A2

Croydon Printing Company Ltd

1

5

BASF Farben + Fasern Aktiengesellschaft, Hamburg

10

Wasserverdünnbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges

15

Die Erfindung betrifft ein wasserverdünnbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges, das Pigmente, gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere übliche Hilfsstoffe enthält, und ein

20

Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtüberzuges.

Insbesondere bei der Automobillackierung aber auch in anderen Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer Wirkung und gleichzeitig einen guten

25

Korrosionsschutz wünscht, ist es bekannt, Substrate mit mehreren, übereinander angeordneten Überzugsschichten zu versehen. Hierbei wird zunächst ein pigmentiertes Überzugsmittel aufgebracht, und anschließend wird eine transparente Deckschicht, d.h. in der Regel ein Klarlack,

30

der keine oder nur transparente Pigmente enthält, aufgebracht.

35

In der Basisschicht werden häufig metallische Pigmente verwendet, die zu den sogenannten Metallic-Lackierungen führen. In der industriellen Praxis werden bisher bei der Automobillackierung konventionelle Überzugsmittel verwendet, die einen hohen Gehalt an organischen Lösungsmitteln enthalten. Aus wirtschaftlichen Gründen und zur

1 Verringerung der Umweltbelastung ist man bemüht, organi-  
sche Lösungsmittel in Überzugsmassen so weit wie möglich  
zu vermeiden.

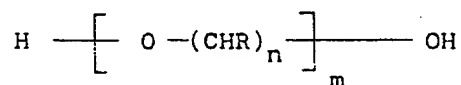
Es sind daher Überzugsmittel bekannt geworden, die als  
Lösungs- oder Dispergiermittel überwiegend Wasser ent-  
5 halten und in denen organische Lösungsmittel nur noch  
in geringen Mengen enthalten sind. So wird in der  
DE-OS 29 26 584 eine wäßrige Bindemittelmischung zur Her-  
stellung von Basis- Metallic-Lacken beschrieben, die als  
Bindemittel ein wasserlösliches Kondensationsprodukt aus  
10 einem Polyester, einem Trimelitsäure enthaltenden Poly-  
carbonsäuregemisch, einem epoxidierten Öl und basischen  
Verbindungen enthält.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Überzugsmittel  
zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüber-  
15 zuges mit ganz hervorragenden Eigenschaften erhalten  
werden, wenn diese als Bindemittel eine spezielle wäßrige  
Polyurethandispersion enthalten. Die erfindungsgemäßen  
Bindemittel ergeben insbesondere bei Verwendung von metal-  
lischen Pigmenten Überzüge mit einem besonders guten  
20 Metallic-Effekt, da sie zu einer sehr günstigen Anordnung  
und Fixierung der metallischen Pigmente im Lackfilm  
führen. Aber auch bei Verwendung konventioneller, nicht  
metallischer Pigmente ergeben sich Überzüge mit ausge-  
zeichneter dekorativer Wirkung. Ein besonderer Vorteil  
25 der Überzugsmittel liegt darin, daß sie beim Aufbringen  
einer weiteren Überzugsschicht auf den vorgetrockneten  
aber noch nicht eingebrannten Film nur ein sehr geringes  
bzw. teilweise gar kein Anlösen zeigen.

30 Gegenstand der Erfindung ist also ein Überzugsmittel der  
eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist,  
daß es als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion  
mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70  
35 enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

- 1 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols  
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekular-  
gewicht von 400 bis 3 000, mit
- 5 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis,  
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanat-  
gruppen entsteht,
- 10 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei gegen-  
über Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens  
eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist,  
wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor  
der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert  
worden ist, Überführung des aus (A), (B) und (C)  
15 erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine über-  
wiegend wäßrige Phase und
- (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen  
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder  
20 sekundären Aminogruppen.

Als Komponente (A) geeignete Polyetherdiole entsprechen  
25 der allgemeinen Formel:



30 in der R = Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest,  
gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten, ist,  
n = 2 bis 6 und m = 10 bis 50 oder noch höher ist.  
Beispiele sind Poly(oxytetramethylen)glykole, Poly (oxy-  
35 ethylen)glykole und Poly(oxypropylen)glykole.

1 Die bevorzugten Polyalkylenetherpolyole sind Poly-  
(oxypropylen)glykole mit einem Molekulargewicht im Bereich  
von 400 bis 3 000.

5 Polyesterdiole können ebenfalls als polymere Diol-  
komponente (Komponente A) bei der Erfindung verwendet  
werden. Man kann die Polyesterdiole durch Veresterung von  
orga- nischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit  
orga- nischen Diolen herstellen. Die Dicarbonsäuren und  
10 die Diole können aliphatische oder aromatische Dicarbon-  
säuren und Diole sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole  
schließen Alkylenglykole wie Ethylenglykol, Butylen-  
15 glykol, Neopentylglykol und andere Glykole wie Dimethylol-  
cyclohexan ein.

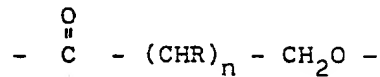
Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster  
Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäure oder ihren  
20 Anhydriden mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Geeignete Säuren sind beispielsweise Phthalsäure, Iso-  
phthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure,  
Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazin-  
25 säure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbon-  
säure und Tetrachlorphthalsäure. Anstelle dieser Säuren  
können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, ver-  
wendet werden.

30 Ferner lassen sich bei der Erfindung auch Polyesterdiole,  
die sich von Lactonen ableiten, als Komponente A be-  
nutzen. Diese Produkte erhält man beispielsweise durch die  
Umsetzung eines  $\epsilon$ -Caprolactons mit einem Diol. Solche  
Produkte sind in der US-PS 3 169 945 beschrieben.  
35

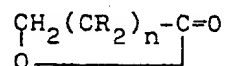
Die Polylactonpolyole, die man durch diese Umsetzung er-  
hält, zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständi-

5



15

25



30

35

1 neten Eigenschaften ergibt. Außerdem können verschiedene  
andere Lactone einzeln oder in Kombination benutzt werden.

5 Beispiele von für die Umsetzung mit dem Lacton geeigneten  
aliphatischen Diolen schließen ein Ethylenglykol, 1,3-Pro-  
pandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan.

Als Komponente (B) können für die Herstellung der Poly-  
urethandispersion beliebige organische Diisocyanate  
10 eingesetzt werden. Beispiele von geeigneten Diisocya-  
nen sind Trimethylen-diisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat,  
Pentamethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat,  
Propylen-diisocyanat, Ethylethylen-diisocyanat, 2,3-  
15 Dimethylethylen-diisocyanat, 1-Methyltrimethylen-diiso-  
cyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylen-  
diisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylen-  
diisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiiso-  
cyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiiso-  
cyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiiso-  
20 cyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethyl-  
cyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-  
(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-  
ether und 2,3-Bis-(8-isocyanato-octyl)-4-octyl-5-hexyl-  
25 cyclohexen.

30

35

1

Die Umsetzung der Komponente (A) mit dem Diisocyanat  
5 wird so durchgeführt, daß das entstehende erste Zwischen-  
produkt endständige Isocyanatgruppen aufweist, d.h. das  
Diisocyanat wird im Überschuß eingesetzt.

Erfindungsgemäß werden als Komponente (C) Verbindungen  
10 verwendet, die 2 mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen  
und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe  
enthalten. Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende  
Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen und primäre  
15 und sekundäre Aminogruppen. Als zur Anionenbildung be-  
fähigte Gruppen kommen Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen  
in Betracht. Diese Gruppen werden vor der Umsetzung mit  
einem tertiären Amin neutralisiert, um eine Reaktion  
mit den Isocyanatgruppen zu vermeiden. Die Umsetzung  
20 wird so durchgeführt, daß ein zweites Zwischenprodukt  
mit endständigen Isocyanatgruppen entsteht. Die Mol-  
mengen der Reaktionspartner werden also so gewählt,  
daß das erste Zwischenprodukt im Überschuß vorliegt.

Als Verbindung, die mindestens 2 Isocyanatgruppen rea-  
25 gierende Gruppen und mindestens 1 zur Anionenbildung be-  
fähigte Gruppe enthält, sind beispielsweise Dihydroxy-  
propionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybern-  
steinsäure oder Dihydroxybenzoesäure geeignet. Geeignet  
sind auch die durch Oxydation von Monosacchariden zugäng-  
30

35



1 lichen Polyhydroxysäuren, z.B. Glukonsäure, Zuckersäure,  
Schleimsäure, Glukuronsäure und dergleichen.

Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise  
5  $\alpha,\delta$ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure,  
2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(5), 4,4'-Diamino-di-  
phenylethersulfonsäure und dergleichen.

Das aus (A), (B) und (C) erhaltene Zwischenprodukt weist  
10 anionische Gruppen auf, die mit einem tertiären Amin neu-  
tralisiert werden. Geeignete tertiäre Amine sind bei-  
spielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin,  
Diethylanilin, Triphenylamin und dergleichen. Das  
Produkt wird in eine wäßrige Phase überführt und ergibt  
15 eine feinteilige Polyurethandispersion.

Nach Überführung des zweiten Zwischenprodukts in die  
wäßrige Phase werden die noch vorhandenen Isocyanat-  
gruppen mit einem primären oder sekundären Diamin  
20 (Komponente D) als Kettenverlängerungsmittel zu N-Alkyl-  
harnstoffgruppen umgesetzt. Hierfür geeignete Diamine  
sind beispielsweise Ethylendiamin, Diaminopropan, Hexa-  
methyldiamin, Hydrazin, Aminoethylethanolamin und  
dergleichen. Die Umsetzung mit dem Diamin führt zu einer  
25 weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts.

Vorteilhaft kann ein Teil der Komponente (C) durch eine  
Verbindung (E) ersetzt werden, die zwei gegenüber Iso-  
cyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch frei von  
30 zur Anionenbildung befähigten Gruppen ist. Hierdurch  
kann der Anteil an ionischen Gruppen in dem Poly-  
urethanharz auf ein gewünschtes Maß eingestellt werden.  
Die Komponente (D) wird vorzugsweise in einer solchen  
Menge eingesetzt, daß das Polyurethanharz eine Säure-  
35 zahl von 5 bis 70, besonders bevorzugt von 12 bis 30,  
hat. Als Komponente (E) sind beispielsweise niedermole-  
kulare Diöle oder Diamine mit primären oder sekundären

1 Aminogruppen geeignet.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel weisen gegenüber  
5 anderen wäßrigen Dispersionen eine verbesserte Pigment-  
tierbarkeit auf. Insbesondere bei Verwendung von  
metallischen Pigmenten ergeben sie einen guten Effekt.  
Diese Vorteile werden durch die oben beschriebene Poly-  
urethandispersion bewirkt, die also ein wesentlicher  
10 Bestandteil der Überzugsmittel ist. Wenn nun auch die  
vorteilhaften Eigenschaften bei Verwendung der  
Polyurethandispersion als alleinigem Bindemittel er-  
reicht werden, so ist es doch in vielen Fällen wün-  
schenswert, die Überzugsmittel durch Mitverwendung  
15 anderer Bindemittel oder Härtungskomponenten zu modi-  
fizieren oder im Hinblick auf bestimmte Eigenschaft  
gezielt zu verbessern.

Vorteilhaft enthalten die Überzugsmittel als zusätz-  
20 liche Bindemittelkomponente ein wasserverdünnbare  
Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-% , bevor-  
zugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt  
der Polyurethandispersion.

25 Wasserlösliche Melaminharze sind an sich bekannt und  
werden in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt sich  
hierbei um veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensations-  
produkte. Ihre Wasserlöslichkeit hängt abgesehen vom  
Kondensationsgrad, der möglichst niedrig sein soll,  
30 von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die nie-  
drigsten Glieder der Alkanol- bzw. Ethylenglykolmono-  
etherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die  
größte Bedeutung haben die Hexamethoxymethylmelamin-  
harze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können  
35 auch butanolveretherte Melaminharze in wäßriger Phase  
dispergiert werden.

- 1 Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in  
das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochver-  
etherter Formaldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren  
sind über ihre Carboxylgruppe nach Neutralisation  
5 wasserlöslich und können als Vernetzerkomponente in  
den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln eingesetzt werden.

Anstelle der beschriebenen Melaminharze können auch  
andere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Amino-  
10 harze wie z.B. Benzoguanaminharze eingesetzt werden.

- Für den Fall, daß das erfindungsgemäße Überzugsmittel  
ein Melaminharz enthält, kann es vorteilhaft zusätz-  
lich als weitere Bindemittelkomponente ein wasser-  
15 dünnbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünbares  
Polyacrylatharz enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis  
Melaminharz : Polyester-/Polyacrylatharz 2 : 1 bis  
1 : 4 beträgt und der Gesamtanteil an Melaminharz,  
Polyester-/Polyacrylatharz, bezogen auf den Festkörper-  
20 gehalt der Polyurethandispersion 1 bis 80 Gew.-%, be-  
vorzugt 20 bis 60 Gew.-% beträgt.

- Wasserverdünnbare Polyester sind solche mit freien  
Carboxylgruppen, d.h. Polyester mit hoher Säurezahl.  
25 Es sind grundsätzlich zwei Methoden bekannt, die be-  
nötigten Carboxylgruppen in das Harzsystem einzufügen.  
Der erste Weg besteht darin, die Veresterung bei der  
gewünschten Säurezahl abzubrechen. Nach Neutralisation  
mit Basen sind die so erhaltenen Polyester in Wasser  
30 löslich und verfilmen beim Einbrennen. Die zweite Mög-  
lichkeit besteht in der Bildung partieller Ester von  
Di- oder Polycarbonsäuren mit hydroxylreichen Polyestern  
mit niedriger Säurezahl. Für diese Reaktion werden  
üblicherweise Anhydride der Dicarbonsäuren herange-  
35 zogen, welche unter milden Bedingungen unter Ausbildung  
einer freien Carboxylgruppe mit der Hydroxylkomponente  
umgesetzt werden.

1 Die wasserverdünnbaren Polyacrylatharze enthalten  
ebenso wie die oben beschriebenen Polyesterharze freie  
Carboxylgruppen. Es handelt sich in der Regel um Acryl-  
bzw. Methacrylcopolymerisate, und die Carboxylgruppen  
5 stammen aus den Anteilen an Acryl- oder Methacrylsäure.

Als Vernetzungsmittel können auch blockierte  
Polyisocyanate eingesetzt werden. Es können bei der  
Erfindung beliebige Polyisocyanate benutzt werden,  
10 bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung  
umgesetzt worden sind, so daß das gebildete blockierte  
Polyisocyanat gegenüber Hydroxylgruppen bei Raumtempe-  
raturen beständig ist, bei erhöhten Temperaturen, in  
der Regel im Bereich von etwa 90 bis etwa 300°C, aber  
15 reagiert. Bei der Herstellung der blockierten Polyiso-  
cyanate können beliebige für die Vernetzung geeignete  
organische Polyisocyanate verwendet werden. Bevorzugt  
sind die Isocyanate, die etwa 3 bis etwa 36, insbe-  
sondere etwa 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten.  
20 Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind die oben  
genannten Diisocyanate (Komponente B).

Es können auch Polyisocyanate von höherer Isocyanat-  
funktionalität verwendet werden. Beispiele dafür sind  
Tris-(4-isocyanatophenyl)-methan, 1,3,5-Triisocyanato-  
25 benzol, 2,4,6-Triisocyanatotoluol, 1,3,5-Tris-(6-iso-  
cyanatohexyl)-biuret, Bis-(2,5-diisocyanato-4-methyl-  
phenyl)-methan und polymere Polyisocyanate, wie Dimere  
und Trimere von Diisocyanatotoluol. Ferner kann man  
auch Mischungen von Polyisocyanaten benutzen.  
30

Die bei der Erfindung als Vernetzungsmittel in Betracht  
kommenden organischen Polyisocyanate können auch Prä-  
polymere sein, die sich beispielsweise von einem Polyol  
einschließlich eines Polyetherpolyols oder eines Poly-  
35 esterpolyols ableiten. Dazu werden bekanntlich Polyole  
mit einem Überschuß von Polyisocyanaten umgesetzt,  
wodurch Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen

1 entstehen. Beispiele von Polyolen, die hierfür verwendet  
werden können, sind einfache Polyole, wie Glykole,  
z.B. Ethylenglykol und Propylenglykol, und andere  
Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol  
5 und Pentaerythrit; ferner Monoether, wie Diethylenglykol  
und Tripropylenglykol sowie Polyether, die Kondensate  
solcher Polyole mit Alkylenoxiden sind. Beispiele von  
Alkylenoxiden, die sich für die Kondensation mit diesen  
Polyolen unter Bildung von Polyethern eignen, sind  
10 Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid.  
Man bezeichnet diese Kondensate im allgemeinen als  
Polyether mit endständigen Hydroxylgruppen. Sie können  
linear oder verzweigt sein. Beispiele von solchen Poly-  
ethern sind Polyoxyethylenglykol von einem Molekular-  
15 gewicht von 1 540, Polyoxypropylenglykol mit einem  
Molekulargewicht von 1 025, Polyoxytetramethylenglykol,  
Polyoxyhexamethylenglykol, Polyoxynonamethylenglykol,  
Polyoxydecamethylenglykol, Polyoxydodecamethylenglykol  
und Mischungen davon. Andere Typen von Polyoxyalkylen-  
20 glykolethern können ebenfalls verwendet werden. Be-  
sonders geeignete Polyetherpolyole sind diejenigen, die  
man erhält durch Umsetzung von derartigen Polyolen, wie  
Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol,  
1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Mischungen  
25 davon; Glycerintrimethylolethan, Trimethylolpropan,  
1,2,6-Hexantriol, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit,  
Polypentaerythrit, Methylglukosiden und Saccharose mit  
Alkylenen, wie Ethylenoxid, Propylen- oxid oder Mischungen  
davon.

30 Für die Blockierung der Polyisocyanate können beliebige  
geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische  
Alkylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind  
aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chloretlyl-,  
35 Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-,  
3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol; cyclo-  
aliphatische Alkohole, wie Cyclopentanol und Cyclohexanol;  
aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methyl-

1 phenylcarbinol. Es können auch geringe Anteile an höher-  
molekularen und relativ schwer flüchtigen Monoalkoholen  
gegebenenfalls mitverwendet werden, wobei diese Alkohole  
nach ihrer Abspaltung als Weichmacher in den Überzügen  
5 wirken.

Andere geeignete Blockierungsmittel sind Oxime, wie  
Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanonoxim,  
sowie auch Caprolactame, Phenole und Hydroxamsäureester.  
10 Bevorzugte Blockierungsmittel sind Malonester, Acetessig-  
ester und  $\beta$ -Diketone.

Die blockierten Polyisocyanate werden hergestellt,  
indem man eine ausreichende Menge eines Alkohols mit dem  
15 organischen Polyisococyanat umsetzt, so daß keine freien  
Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können alle bekann-  
ten und in der Lackindustrie üblichen Pigmente oder Farb-  
20 stoffe enthalten.

Als Farbstoffe bzw. Pigmente, die anorganischer oder  
organischer Natur sein können, werden beispielsweise ge-  
nannt Titandioxid, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontium-  
25 chromat, Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Blei-  
silicochromat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zink-  
sulfid, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot,  
Eisenoxidschwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe,  
Naphtholrot, Chinacridone, halogenierte Thioindigo-  
30 Pigmente oder dergleichen.

35

1 Als besonders bevorzugte Pigmente werden Metallpulver  
einzelnen oder im Gemisch wie Kupfer, Kupferlegierungen,  
Aluminium und Stahl, vorzugsweise Aluminiumpulver, in  
5 in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-% bezogen auf den  
gesamten Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Binde-  
mitteln. Wenn die Polyurethandispersion alleiniges  
Bindemittel ist, werden als metallische Pigmente solche  
10 handelsübliche Metallpulver bevorzugt, die für wäßrige  
Systeme speziell vorbehandelt sind.

Die Metallpulver können auch zusammen mit einem oder  
mehreren der obengenannten nichtmetallischen Pigmente  
bzw. Farbstoffe eingesetzt werden. In diesem Fall wird  
15 deren Anteil so gewählt, daß der erwünschte Metallic-  
Effekt nicht unterdrückt wird.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können auch weitere  
übliche Zusätze wie Lösungsmittel, Füllstoffe, Weich-  
20 macher, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergierhilfs-  
mittel, Verlaufsmittel, Entschäumer und Katalysatoren  
einzelnen oder im Gemisch in den üblichen Mengen ent-  
halten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten  
und/oder der Gesamtmischung zugesetzt werden.

25 Geeignete Füllstoffe sind z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin,  
Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, Barium-  
sulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate, Glasfasern,  
organische Fasern oder dergleichen.

30 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können neben Wasser  
die üblichen Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische  
oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwer-  
tige Alkohole, Ether, Ester, Glykolether sowie deren  
Ester, Ketone wie z.B. Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl-  
35 oder Butylglykol (= Ethylenglykolmonoethyl- oder -Butyl-  
ether) sowie deren Acetate, Butyldiglykol (Ethylen-  
glykoldibutylether), Ethylenglykoldimethylether, Di-  
ethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylethyl-

- 1 keton, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon ent-  
halten.
- 5 Die Herstellung der Überzugsmittel wird folgendermaßen  
durchgeführt:
- 10 Zunächst wird aus den obengenannten Komponenten (A),  
(B), (C), (D) und gegebenenfalls (E) eine feinteilige  
wäßrige Polyurethandispersion hergestellt. Die Um-  
setzung der Komponenten miteinander erfolgt nach den  
gut bekannten Verfahren der organischen Chemie. Hier-  
bei werden zunächst das Polyether- oder Polyesterdiol,  
das Diisocyanat und die gegenüber Isocyanatgruppen  
15 bifunktionellen Komponenten (C) und gegebenenfalls  
(E) in organischen Lösungsmitteln miteinander umge-  
setzt, nachdem zuvor die zur Anionenbildung befähigten  
Gruppen der Komponente (C) mit einem tertiären Amin  
neutralisiert worden sind. Bei der Umsetzung können  
20 zunächst die Komponenten (A) und (B) miteinander zur  
Reaktion gebracht und danach die weitere Umsetzung  
mit (C) und (E) durchgeführt werden, oder es können  
die genannten Komponenten gleichzeitig eingesetzt  
werden. Hierauf wird das erhaltene Produkt in eine  
25 zumindest überwiegend wäßrige Phase überführt und  
die Reaktion der noch vorhandenen Isocyanatgruppen  
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder  
sekundären Aminogruppen durchgeführt. Nachdem der  
pH-Wert der resultierenden Polyurethandispersion kon-  
30 trolliert und gegebenenfalls auf einen Wert zwischen  
6 und 9 eingestellt worden ist, bildet die Dispersion  
die Grundlage der erfindungsgemäßen Überzugsmittel,  
in die die übrigen Bestandteile wie z.B. zusätzliche  
Bindemittel, Pigmente, organische Lösungsmittel und  
35 Hilfsstoffe durch Dispergieren beispielsweise mittels  
eines Rührers oder Dissolvers homogen eingearbeitet  
werden. Abschließend wird erneut der pH-Wert kontro-  
lliert und gegebenenfalls auf einen Wert von 6 bis 9,



1 vorzugsweise 7,0 bis 8,5 eingestellt. Weiterhin werden  
der Festkörpergehalt und die Viskosität auf den jewei-  
5 ligen Applikationsbedingungen angepaßte Werte einge-  
stellt.

Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der  
Regel einen Festkörpergehalt von 10 bis 30 Gew.-%  
auf, und ihre Auslaufzeit im ISO-Becher 4 beträgt  
10 15 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 18 bis 25 Sekunden.  
Ihr Anteil an Wasser beträgt 60 bis 90 Gew.-%, der  
an organischen Lösungsmitteln 0 bis 20 Gew.-%, jeweils  
bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

15 Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel dienen also zur  
Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüber-  
zuges. Als Decklack sind grundsätzlich alle bekannten  
nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugs-  
mittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventio-  
20 nelle lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdün-  
nbare Klarlacke oder Pulverklarlacke handeln.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstel-  
lung eines Mehrschichtüberzuges, bei dem auf ein Sub-  
25 strat als Basisschicht ein wasserverdünnbare Über-  
zugsmittel aufgebracht wird, das Pigmente und gegebe-  
nenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füll-  
stoffe, organische Lösungsmittel und andere übliche  
Hilfsstoffe enthält. Das Verfahren ist dadurch gekenn-  
30 zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht  
als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion  
enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

(A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols  
35 mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-  
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

(B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhält-  
nis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen

1 Isocyanatgruppen entsteht,

(C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei  
5 gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und  
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte  
Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung  
befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem  
10 tertiären Amin neutralisiert worden ist, Über-  
führung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen  
zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend  
wäßrige Phase und

(D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen  
15 mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/  
oder sekundären Aminogruppen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Substrat, be-  
schichtet mit einem Mehrschichtüberzug, der erhalten  
20 worden ist durch Aufbringung eines wasserverdünnbaren  
Überzugsmittel, das Pigmente und gegebenenfalls Ver-  
laufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, orga-  
nische Lösungsmittel und andere Hilfsstoffe enthalten  
hat, Aufbringung eines transparenten Überzugsmittels  
25 als Deckschicht und anschließende Erhitzung des be-  
schichteten Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Überzugsmittel für die Basisschicht als Bindemit-  
tel eine wäßrige Polyurethandispersion mit einer  
Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis 70 enthalten  
30 hat, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

(A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols  
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-  
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit  
35 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis,  
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanat-  
gruppen entsteht,

- 1 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei  
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und  
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe  
aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte  
5 Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin  
neutralisiert worden ist, Überführung des aus  
(A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischen-  
produkts in eine überwiegend wäßrige Phase und
- 10 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen  
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/  
oder sekundären Aminogruppen.

15 Geeignete Substrate sind Gegenstände aus Metall, Holz,  
Kunststoff u.a. Materialien.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungs-  
beispielen näher erläutert, wobei zunächst die Herstel-  
lung der Polyurethandispersionen beschrieben wird.

20 Polyurethan-Dispersion 1  
830 g eines Polyesters aus Neopentylglykol, Hexandiol-  
1,6 und Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 135  
und einer Säurezahl unter 3 werden bei 100°C 1 Stunde  
25 im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 524 g 4,4-Di-  
cyclohexylmethandiisocyanat zugegeben und bei 90°C  
gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen  
6,18 Gew.-%, bezogen auf die Gesamteinwaage, beträgt.  
30 Nach Abkühlung auf 60°C wird eine Lösung von 67 g  
Dimethylolpropionsäure und 50 g Triethylamin in 400 g  
N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C  
gerührt.

35

1 Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren in  
2400 g kaltes deionisiertes Wasser gegeben. Man erhält  
eine feinteilige Dispersion. Zu dieser Dispersion wer-  
den unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten  
5 80 g einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Ethylendiamin  
zugegeben. Die resultierende, sehr feinteilige Disper-  
sion hat einen Festkörpergehalt von 35 % und eine Aus-  
laufzeit von 23 Sekunden im DIN-Becher 4.

10 Polyurethan-Dispersion 2

570 g eines handelsüblichen aus Caprolacton und einem  
Glykol hergestellten Polyesters mit einer Hydroxylzahl  
von 196 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert.  
15 Bei 80°C werden 524 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiiso-  
cyanat zugegeben und bei 90°C so lange gerührt, bis der  
Isocyanatgehalt 7,52 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-  
einwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C wird eine  
Lösung von 67 g Dimethylolpropionsäure und 50 g  
20 Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben  
und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die erhaltene Masse wird  
unter intensivem Rühren in 1840 g kaltes deionisiertes  
Wasser gegeben. Zu der erhaltenen Dispersion werden  
unter intensivem Rühren innerhalb von 20 Minuten 86 g  
25 einer 15 %igen Hydrazinlösung zugegeben. Die resultie-  
rende, sehr feinteilige Dispersion hat einen Festkörper-  
gehalt von 35 % und eine Auslaufzeit von 27 Sekunden  
im DIN-Becher 4.

30 Polyurethan-Dispersion 3

500 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxylzahl  
von 112 werden bei 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert.  
Bei 80°C werden 262 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiiso-  
35 cyanat zugegeben und bei 90°C gerührt, bis der  
Isocyanatgehalt 5,47 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-  
einwaage, beträgt.  
Nach Abkühlen auf 60°C wird eine Lösung von 33,5 g

1 Dimethylolpropionsäure und 25 g Triethylamin in 200 g  
N-Methylpyrrolidon zugegeben und 1 Stunde bei 90°C  
gerührt. Die so erhaltene Masse wird unter intensivem  
5 Rühren in 1650 g deionisiertes Wasser gegeben. Zu der  
entstandenen Dispersion werden nun unter Rühren inner-  
halb von 20 Minuten 40 g einer 15 %igen Hydrazinlösung  
gegeben. Die resultierende Dispersion hat einen Fest-  
körpergehalt von 32 % und eine Auslaufzeit von  
10 23 Sekunden im DIN-Becher 4.

#### Polyurethan-Dispersion 4

1000 g eines Polyesters aus Neopentylglykol und  
Adipinsäure mit einer Hydroxylzahl von 56 werden bei  
15 100°C 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden  
202 g Hexamethylendiisocyanat zugegeben und bei 90°C  
gerührt, bis der Isocyanatgehalt 4,77 Gew.-%, bezogen  
auf die Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf  
60°C wird eine Lösung von 47 g Dimethylolpropionsäure  
20 und 35 g Triethylamin in 300 g N-Methylpyrrolidon zuge-  
geben und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die so erhaltene  
Polyurethanmasse wird nun unter intensivem Rühren in  
4650 g kaltes deionisiertes Wasser eingerührt. Zu der  
entstandenen Dispersion werden unter Rühren innerhalb  
25 von 20 Minuten 60 g einer 15 %igen Hydrazinlösung zuge-  
geben. Die resultierende Dispersion hat einen Fest-  
körpergehalt von 20 % und eine Auslaufzeit von 82 Sekun-  
den im DIN-Becher 4.

#### 30 Polyurethan-Dispersion 5

650 g eines handelsüblichen Polyethers aus Tetrahydro-  
furan mit einer Hydroxylzahl von 173 werden bei 100°C  
1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 533 g  
35 Isophorondiisocyanat zugegeben und bei 90°C gerührt,  
bis der Isocyanatgehalt 9,88 Gew.-%, bezogen auf die  
Gesamteinwaage, beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C wird  
eine Lösung von 93 g Dimethylolpropionsäure und 70 g

1 Triethylamin in 400 g N-Methylpyrrolidon zugegeben  
und 1 Stunde bei 90°C gerührt. Die so erhaltene Poly-  
urethanmasse wird unter intensivem Rühren in 4700 g  
5 kaltes deionisiertes Wasser eingerührt. Zu der entstan-  
denen Dispersion werden nun 120 g einer 15 %igen Hydra-  
zinlösung innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Die resul-  
tierende Dispersion hat einen Festkörpergehalt von  
19 % und eine Auslaufzeit von 27 Sekunden im DIN-Becher  
10 4.

#### Polyurethandispersion 6

Es wird wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch werden  
anstelle der 400 g N-Methylpyrrolidon 800 ml Aceton  
15 verwendet. Die so erhaltene Dispersion wird durch  
Vakuumdestillation vom Aceton befreit, und man erhält  
eine rein wäßrige Polyurethan-Dispersion mit einem  
Festkörpergehalt von 39 % und einer Auslaufzeit von  
63 Sekunden im DIN-Becher 4.

20

#### Polyurethan-Dispersion 7

Es wird zunächst wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch  
werden anstelle der Hydrazinlösung 200 g einer 40 %igen  
25 wäßrigen Lösung von Diethanolamin verwendet.

#### Polyurethan-Dispersion 8

Es wird zunächst wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch  
werden anstelle der Hydrazinlösung 100 g einer 40 %igen  
30 wäßrigen Lösung von N-2-Hydroxyethyl-diaminoethan ver-  
wendet.

35

1 Herstellung der Überzugsmittel

Die Zusammensetzung der Überzugsmittel ist in der  
Tabelle 1 angegeben, in der die Zahlenangaben Gewichts-  
5 teile bedeuten. Zu den dort aufgeführten Bestandteilen  
wird folgendes ausgeführt:

Verdickungsmittel 1:

- 10 Paste eines Natrium-Magnesium-Silikats mit  
Schichtstruktur, 3 %ig in Wasser

Verdickungsmittel 2:

- 15 Paste eines Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-  
Silikats, 3 % in Wasser; zur Herstellung der Paste  
wird das Silikat mittels eines Dissolvers 30 -  
60 Minuten in Wasser eingerührt und über Nacht  
stehengelassen. Am nächsten Tag wird noch einmal  
20 10 bis 15 Minuten gerührt.

Verdickungsmittel 3:

3 %ige wäßrige Paste eines gereinigten Bentonits.

25 Polyesterharz:

- Der verwendete wasserlösliche Polyester wird fol-  
gendermaßen hergestellt:  
In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem  
Thermometer und einer Füllkörperkolonne ausge-  
30 stattet ist, werden 832 Gew.-Teile Neopentyl-  
glykol eingewogen und zum Schmelzen gebracht.  
Es werden 564 Gew.-Teile Isophthalsäure zugegeben.  
Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolonnen-  
kopftemperatur 100°C nicht übersteigt. Es wird  
35 bei maximal 220°C so lange verestert, bis eine  
Säurezahl von 8,5 erreicht ist. Nach Abkühlen  
auf 180°C werden 384 Gew.-Teile Trimellithsäure-  
anhydrid zugegeben und weiter verestert, bis eine

- 1 bis eine Säurezahl von 39 erreicht ist. Es wird mit  
425 Gew.-Teilen Butanol verdünnt.

Acrylatharz:

5

- Das Acrylatharz wird folgendermaßen hergestellt:  
In einen Reaktionskessel mit Rührer, Thermometer  
und Rückflußkühler werden 400 Gew.-Teile n-Butanol  
eingewogen und auf 110°C erhitzt. Dann werden aus  
10 einem Zulaufgefäß ein Gemisch von 1000 Gew.-Teilen  
n-Butylmethacrylat, 580 Gew.-Teilen Methylmetha-  
crylat, 175 Gew.-Teilen 2-Hydroxyethylacrylat und  
175 Gew.-Teilen Acrylsäure und aus einem zweiten  
15 Zulaufgefäß eine Mischung aus 80 Gew.-Teilen  
t-Butylperbenzoat und 80 Gew.-Teilen n-Butanol  
innerhalb von 4 Stunden gleichmäßig und gleichzeitig  
in den Reaktionskessel dosiert. Dabei wird die  
Temperatur bei 110°C gehalten. Nach dem Zulauf  
wird bei 110°C weiter polymerisiert und nach 1 Stun-  
20 de wird eine Mischung von 10 Gew.-Teilen t-Butyl-  
perbenzoat und 10 Gew.-Teilen n-Butanol zugegeben.  
Nach weiteren 1,5 Stunden wird eine Polymerisat-  
lösung erhalten, die einen Festkörper von 79,7  
Gew.-%, eine Säurezahl von 64,0, bezogen auf den  
25 Festkörpergehalt, und eine Viskosität von 850 mPa.s  
gemessen im Platte-Kegel-Viskosimeter bei einem  
Festkörpergehalt von 60 Gew.-% in n-Butanol hat.

Melaminharz:

30

Handelsübliches methanolverethertes Melamin-Formal-  
dehyd-Harz, Festkörpergehalt 70 Gew.-% in Wasser.

Aluminiumpigment I:

35

Handelsübliche Aluminium-Pigmentpaste, 65 %ig in  
Wasser, durchschnittlicher Teilchendurchmesser  
10 µm.



## 1 Aluminiumpigment II:

Handelsübliche Aluminium-Pigmentpaste, 65 %ig in  
Testbenzin/Lösungsbenzol, durchschnittlicher Teil-  
5 chendurchmesser 10  $\mu$ m.

## Blaupigment:

Indanthronpigment, Colour Index:  
10 Pigment Blue 60/69800.

15

20

25

30

35

35 30 25 20 16 10 5 1

Tabelle 1  
Beispiel

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Verdickungsmittel 1	-	-	-	25	25	-	-	-	-	-	-	-	-
Verdickungsmittel 2	25	25	25	-	-	-	-	25	-	-	-	-	15
Verdickungsmittel 3	-	-	-	-	-	25	25	-	25	25	25	-	-
Polyurethandispersion 1	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35 % Festkörper													
Polyurethandispersion 2	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-
35 % Festkörper													
Polyurethandispersion 3	-	-	25	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-
32 % Festkörper													25
Polyurethandispersion 4	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	20
20 % Festkörper													
Polyurethandispersion 5	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	40	-
19 % Festkörper													
Polyurethandispersion 6	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-
39 % Festkörper													
Polyurethandispersion 7	-	-	-	-	-	-	25	30	-	-	-	-	-
35 % Festkörper													
Polyurethandispersion 8	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-
35 % Festkörper													
Polyesterharz	5	5	5	5	-	-	5	-	-	5	5	-	8
80 % Festkörper													

0089497

	35	30	25	20	15	10	5	1					
Tabelle 1 (Fortsetzung)													
Beispiel													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Acrylatharz	-	-	-	-	6	6	-	-	5	-	-	-	-
80 % Festkörper													
Dimethylethanolamin	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,6
10 %ig in Wasser													
Melaminharz	2	2	2	2	2	2	2	5	2	2	2	-	3
Aluminiumpigment I	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-	3	5	
Blaupigment	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	4
Aluminiumpigment II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	
Titandioxid, Rutiltyp													1
Butylglykol	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5	8	5
Wasser	32,5	32,5	32,5	27,5	26,5	31,5	32,5	29,5	32,5	32,5	32,5	47	43,4

1 Die Überzugsmittel werden im einzelnen wie folgt hergestellt:

5 Beispiel 1 bis 9

Das verwendete Verdickungsmittel wird unter Rühren mit der Polyurethandispersion versetzt. Unter weiterem Rühren werden die übrigen Bestandteile zugegeben. Nachdem 30 Minuten gerührt worden ist, wird mit Wasser eine Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

Beispiel 10

15 5 Teile Aluminiumpigment II werden mit 5 Teilen Butylglykol und 5 Teilen Polyesterharz 15 Minuten gerührt. Unter weiterem Rühren werden die Bentonitpaste, die Polyurethandispersion, die Dimethylethanolaminlösung, das Melaminharz und das Wasser zugegeben. Nach 30 Minuten  
20 Rühren wird mit Wasser auf einer Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

Beispiel 11 und 13

25 Das Blaupigment und das Titandioxid werden mit dem Polyester und dem Butylglykol unter Rühren vermischt und mittels einer Sandmühle dispergiert. Diese Pigmentpaste wird unter Rühren mit den übrigen Bestandteilen vermischt und in gleicher Weise wie im Beispiel 1 bis 9  
30 weiterverarbeitet.

Beispiel 12

35 Die Polyurethandispersion, das Aluminiumpigment, Butylglykol und Wasser werden gemischt und 30 Minuten gerührt. Danach wird auf einer Auslaufzeit von 14 bis 15 Sekunden im DIN-Becher 4 eingestellt.

1 Applikation der Überzugsmittel

Die erhaltenen Überzugsmittel werden auf jeweils 4 gebonderte Stahlbleche aufgespritzt. Nach einer Ablüft-  
5 zeit von 15 Minuten bei Raumtemperatur werden unpigmentierte Überzugsmittel (Decklacke 1, 2, 3 und 4) aufgebracht, die folgendermaßen hergestellt worden sind:

Decklack 1

10 (a) Herstellung eines Acrylatcopolymerisats

In ein Reaktionsgefäß, das mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Tropftrichter ausgestattet ist, werden 166 Teile  
n-Butanol, 287 Teile Toluol und 1507 Teile Ethylenglykolmonoethyletheracetat gegeben. In den Tropftrichter wird eine Lösung von 868 Teilen n-Butylmethacrylat, 812 Teilen Methylmethacrylat, 32,8  
15 Teilen Methacrylsäure, 287,2 Teilen Hydroxypropylmethacryl und 40 Teilen Cumolhydroperoxid gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren erhitzt, und, wenn die Temperatur der Lösungsmittel 136°C erreicht hat, wird mit der Zugabe der Monomeren-Katalysatorlösung begonnen. Die Monomeren-Katalysatorlösung wird im Verlauf von 45 Minuten zugefügt, während die Temperatur zwischen 127 und 136°C gehalten wird. Nach 2-stündigem zusätzlichen Erhitzen beträgt die Temperatur 136°C und die Gardner-Holdt-Viskosität bei 25°C einer Probe der Lösung,  
20 die mit Ethylenglykolmonoethyletheracetat auf einen Festkörpergehalt von 30 % erniedrigt worden ist, K-L. Nach Erhitzen während weiterer 2 Stunden auf 136,1 bis 136,7°C beträgt die Viskosität, an der Probe mit einem Festkörpergehalt von 30 % bestimmt, P-Q. Während 2 Stunden und 5 Minuten fortgesetzten Erhitzen erhöht die Viskosität auf Q-R. Das Erhitzen  
25 wird unterbrochen und die Polymerlösung filtriert. Die erhaltene Lösung weist eine Gardner-Holdt-Viskosität von Z<sub>3</sub> - Z<sub>4</sub> bei 25°C und bei einem Feststoffgehalt in den Polymerisationslösungsmitteln

1 (84,91 % Ethylenglykolmonoethyletheracetat,  
5,53 % n-Butanol und 9,56 % Toluol) von 39,9 ein  
Gewicht von 1,009 kg/l, eine Säurezahl auf Fest-  
stoffbasis von 17,2 und eine Gardner-Farbe von  
5 1 auf. Die relative Viskosität des Copolymerisats  
beträgt 1,1434.

(b) Herstellung des unpigmentierten Überzugsmittels

10 144 Teile der einen Gehalt an nicht flüchtigen  
Stoffen von 45 Gew.-% aufweisenden Lösung des Acry-  
latcopolymerisats werden mit 58 Teilen eines buty-  
lierten Methylolmelaminharzes (Feststoffgehalt  
60 Gew.-%) gemischt. Der Gehalt der sich ergebenden  
15 Mischung an nicht flüchtigen Stoffen wird mit Xylol  
auf 40 Gew.-% verringert; man erhält so eine trans-  
parente Überzugsmasse mit einer Viskosität von  
28 bis 32 Sekunden, gemessen in einem Nr. 4-Ford-  
Becher. Dann wird mit einer Mischung aus 60 Gew.-  
20 Teilen Xylol und 40 Gew.-Teilen Butylacetat auf  
eine Viskosität von 17 Sekunden eingestellt.

Decklack 2

(a) Herstellung einer Acrylharzlösung

25 Eine übliche Vorrichtung zur Herstellung eines  
Acrylharzes mit einem Rührer, einem Thermometer,  
einem Rückflußkühler und einem Tropftank wird mit  
30 67 Teilen Petroliumlösungsmittel (Trimethylbenzol  
enthaltende Erdölfraction mit einem Siedebereich  
von etwa 160°C bis 200°C) beschickt. Nachdem die  
Temperatur 132°C erreicht hat, wird ein Monomerge-  
misch, bestehend aus 60 Teilen n-Butylmethacrylat,  
19 Teilen 2-Ethylhexylmethacrylat, 18 Teilen  
35 Hydroxyethylmethacrylat, 3 Teilen Methacrylsäure  
und 1,9 Teilen O,O'-Azobisisobutyronitril, tropfen-  
weise im Lauf von 3 Std. zugesetzt.

1 Nach Zugabe des Monomergemisches wird das Gemisch  
1 Stunde lang gerührt, während die Temperatur des  
Reaktors bei 132°C gehalten wird. Sodann wird ein  
5 Gemisch, bestehend aus 10 Teilen des obigen Petro-  
leumlösungsmittels und 0,8 Teilen 2,2'-Azobis-2,4-  
dimethylvaleronitril, im Verlauf von 2 Stunden  
zugesetzt. Die Reaktion wird 2 Stunden lang bei  
132°C durchgeführt. Hierauf werden 3 Teile Petro-  
10 leumlösungsmittel und 15 Teile n-Butanol zugesetzt,  
wodurch eine Acrylharzlösung erhalten wird. Das  
feste Harz der Acrylharzlösung hat ein zahlen-  
durchschnittliches Molekulargewicht (gemessen durch  
eine osmotische Dampfdruckmethode) von 10200 und  
15 einen Glasübergangspunkt (gemessen durch ein Dilato-  
meter) von 20°C. Die Lösung hat einen Festkörper-  
gehalt von 50,0 % und eine Viskosität (gemessen  
mit einem Gardner-Blasenviskosimeter bei 25°C)  
von K.

20 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels

Durch Dispergieren von 140 Gew.-Teilen der obigen  
Acrylharzlösung, 50 Gew.-Teilen einer Lösung eines  
mit n-Butanol modifizierten Melaminharzes in n-  
25 Butanol/Xylol mit einem Festkörpergehalt von 60  
Gew.-% und 0,1 Gew.-Teilen einer 1 %igen Lösung  
eines Siliconöls in Xylol wird ein zweites unpig-  
mentiertes Überzugsmittel (Decklack 2) hergestellt.

30 Decklack 3

(a) Herstellung eines Acrylatharzes

35 In einem mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler  
und Tropftrichter ausgestatteten Reaktionsgefäß  
werden 18,4 Gew.-Teile Xylol auf 140°C erhitzt.  
Es wird unter Inertgasatmosphäre gearbeitet und

1 in Gemisch aus 7,6 Gew.-Teilen 2-Hydroxypropyl-  
methacrylat, 0,6 Gew.-Teilen Methacrylsäure,  
19,7 Gew.-Teilen 2-Äthylhexylacrylat, 11,6 Gew.-  
5 Teilen Methylmethacrylat und 9,8 Gew.-Teilen  
n-Butylmethacrylat und ein Gemisch aus 0,5 Gew.-  
Teilen Di-tertiär-Butylperoxid und 2,0 Gew.-Teilen  
Xylol innerhalb von 4 Stunden unter Rühren gleich-  
mäßig zugegeben und die Temperatur des Reaktions-  
10 gemisches auf 140°C gehalten. Danach wird eine  
weitere halbe Stunde bei 140°C gerührt und ein  
Gemisch von 0,2 Gew.-Teilen Di-tertiär-Butylperoxid  
und 1,0 Gew.-Teilen Xylol langsam zugegeben. Nach  
weiteren 30 Minuten ist ein Festkörpergehalt von  
15 69,6 % (gemessen an einem Überzug bei einer Trock-  
nung von 15 Minuten bei 180°C im Umluftofen) er-  
reicht. Das Reaktionsgemisch wird bei 120°C ab-  
gekühlt und mit 28,6 Gew.-Teilen Xylol verdünnt.  
Es resultiert eine Acrylatharzlösung mit einem  
Festkörpergehalt von 50 Gew.-% und einer Viskosität  
20 von 560 mPa . s (gemessen im Platte-Kegel-Viskosi-  
meter) und einer Säurezahl von 9,8 (bezogen auf  
das Festharz).

25 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels  
Zur Herstellung des unpigmentierten Überzugsmittels  
wird zunächst eine Melaminharzlösung hergestellt.

#### Herstellung eines Melaminharzes

30 Nach bekannten Verfahren stellt man ein Melamin-  
Formaldehydkondensatharz her, indem man ein Gemisch  
von 630 Teilen Melamin und 2435 Teilen wäßriger  
Formaldehydlösung (mit 40 Volumen-% Formaldehyd)  
35 mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,0 einge-  
stellt und solange auf 90°C erhitzt, bis bei einer



1 Probe nach Verdünnen mit Wasser auf das doppelte  
Volumen Harz ausfällt. Man destilliert dann im Vakuum  
2 300 Teile Wasser ab und gibt 4 000 Teile n-Butanol  
und 500 Teile konzentrierte Salzsäure zu. Nachdem  
5 man die Mischung 30 Minuten auf 40°C gehalten hat,  
wird das veretherte Produkt mit 250 g Natriumcarbonat  
neutralisiert. Nach Abtrennen der butanolhaltigen  
Schicht wird im Vakuum entwässert und durch Abdestil-  
lieren von Lösungsmittel ein Festkörpergehalt von  
10 60 % eingestellt.

Aus 50 Gew.-Teilen des eben beschriebenen Acrylat-  
harzes, 30 Gew.-Teilen der obigen Melaminharzlösung,  
15 Gew.-Teilen Xylol und 5 Gew.-Teilen Butylacetat  
15 wird ein unpigmentiertes Überzugsmittel (Decklack 3)  
hergestellt.

Decklack 4

20 (a) Herstellung eines Polyesterharzes

Es wird ein gesättigter Polyester hergestellt  
aus  
1,0 Mol Hexahydrophthalsäureanhydrid,  
25 0,25 Mol Trimethylolpropan,  
0,6 Mol Äthyl-Butyl-Propandiol-1,3,  
0,2 Mol 2,2-Methylphenyl-Propandiol-1,3.

Die genannten Rohstoffe werden in den angegebenen  
30 Mengen in ein Reaktionsgefäß mit Füllkörperkolonne,  
absteigendem Destillationskühler und Rührer einge-  
wogen. Zu dem Reaktionsgemisch werden 10 g einer  
höher siedenden Aromatenfraktion (Siedeintervall:  
150°C bis 170°C) gegeben und dann erhitzt, wobei  
35 die Temperatur im Reaktionsgefäß so geführt wird,  
daß sie am Kopf der Füllkörperkolonne 105°C nicht  
überschreitet. Es wird

1 unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Nach 10  
Stunden erreicht das Reaktionsgemisch eine Säure-  
zahl von 11 und eine Viskosität von 320 mPas  
(gemessen als 60 %ige Lösung in Xylol im ICI-  
5 Platte-Kegel-Viskosimeter). Der erhaltene gesättig-  
te Polyester wird mit Xylol angelöst zu einer  
Lösung mit einem Festkörpergehalt von 60 %. Die  
Hydroxylzahl des Harzes beträgt 78.

10 (b) Herstellung eines unpigmentierten Überzugsmittels  
55 g der nach (a) erhaltenen Harzlösung werden  
mit 30 g einer 55 %igen Lösung eines handelsüb-  
lichen reaktiven mit Butanol teilveretherten  
15 Melamin-Formaldehyd-Kondensationsharzes in Butanol/  
Xylol (2 : 1) versetzt und mit 15 g eines Lösungs-  
mittelgemisches aus Äthylglykolacetat und Butyl-  
glykolacetat 1 : 1 verdünnt und durch Rühren  
gut gemischt. Der entstandene Klarlack hat einen  
Festkörpergehalt von 49 % und eine Auslaufzeit  
20 von 43 Sekunden im Auslaufbecher mit 4 mm-Auslauf-  
düse nach DIN 53 211.

Nach dem Aufbringen der transparenten Überzugs-  
mittel werden die erhaltenen Zweischichtüberzüge  
in einem Umluftofen eingebrannt. Die Einbrennbe-  
25 dingungen waren :

Decklack 1 : 30 min, 90°C  
Decklack 2 : 20 min, 150°C  
Decklack 3 : 30 min, 130°C  
30 Decklack 4 : 30 min, 130°C

Die Temperaturangaben bedeuten jeweils Objekt-  
temperaturen. Es resultieren Zweischichtüber-  
züge mit ausgezeichneten Eigenschaften.

35

1

Patentansprüche:

- 5 1. Wasserverdünnbares Überzugsmittel zur Herstellung der  
Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges, das Pigmente  
und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropiermittel,  
Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere übliche  
Hilfsstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es  
10 als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion  
mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis  
70 enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung
- (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols  
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-  
15 kulargewicht von 400 bis 3 000, mit
- (B) einem Diisocyanat mit einem solchen Molverhältnis,  
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen  
Isocyanatgruppen entsteht,  
20
- (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei  
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und  
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe  
aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte  
25 Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären  
Amin neutralisiert worden ist, Überführung des  
aus (A), (B) und (C) erhaltenen zweiten Zwischen-  
produkts in eine überwiegend wäßrige Phase und
- 30 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen  
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/  
oder sekundären Aminogruppen.

35

- 1 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß für die Herstellung der Polyurethandispersion an-  
stelle eines Teils der Komponente (C) eine Verbindung  
5 (E) verwendet worden ist, die zwei gegenüber Isocyanat-  
gruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch frei ist  
von zur Anionenbildung befähigten Gruppen.
3. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß es als zusätzliche Bindemittelkomponente  
10 ein wasserverdünnbares Melaminharz in einem Anteil  
von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt  
der Polyurethandispersion, enthält.
4. Überzugsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß der Anteil des Melaminharzes, bezogen auf den Fest-  
körpergehalt der Polyurethandispersion, 20 bis 60 Gew.-%  
beträgt.
5. Überzugsmittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß es als weitere Bindemittelkomponente  
20 ein wasserverdünnbares Polyesterharz und/oder ein  
wasserverdünnbares Polyacrylatharz enthält, wobei das  
Gewichtsverhältnis Melaminharz: Polyesterharz und/oder  
Polyacrylatharz 2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und der  
25 Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester- und Polyacry-  
latharz, bezogen auf den Festkörpergehalt der Poly-  
urethandispersion, 1 bis 80 Gew.-% beträgt.
6. Überzugsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß der Anteil an Melaminharz, Polyester-  
30 und Polyacrylatharz 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den  
Festkörpergehalt der Polyurethandispersion beträgt.
7. Überzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß es als zusätzliche Bindemittelkom-  
ponente ein blockiertes Polyisocyanat, zusammen mit  
35 einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder einem

1 wasserverdünnbar n Polyacrylatharz, enthält, wobei der  
Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz und/oder Poly-  
acrylatharz insgesamt 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf  
den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.

5

8. Überzugsmittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß es 0,5 bis 25 Gew.-% Metallpigmente,  
bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt an Binde-  
mitteln, enthält.

10

9. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtüberzuges,  
bei dem auf ein Substrat als Basisschicht ein wasser-  
verdünbares Überzugsmittel aufgebracht wird, das  
Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotro-  
pierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel  
und andere übliche Hilfsstoffe enthält, darauf nach  
einer Abluftzeit als Deckschicht ein transparentes  
Überzugsmittel aufgebracht und anschließend das  
beschichtete Substrat erhitzt wird, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht  
als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion  
enthält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

15

20

25

(A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols  
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-  
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

30

(B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhältnis,  
daß ein Zwischenprodukt mit endständigen Isocya-  
natgruppen entsteht,

35

(C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei  
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und  
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe  
aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte  
Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin  
neutrali-

1 siert worden ist, Überführung des aus (A), (B) und  
(C) erhaltenen zweiten Zwischenprodukts in eine  
überwiegend wäßrige Phase und

5 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen  
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/  
oder sekundären Aminogruppen.

10 10. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtüberzuges,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
- auf ein Substrat als Basisschicht ein wasserver-  
dünnbares Überzugsmittel aufgebracht wird, das Pig-  
mente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropie-  
15 rungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel  
und andere übliche Hilfsstoffe enthält und das als  
Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion ent-  
hält, die hergestellt worden ist durch Umsetzung

20 (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols  
mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Mole-  
kulargewicht von 400 bis 3 000, mit

25 (B) einem Diisocyanat in einem solchen Molverhält-  
nis, daß ein Zwischenprodukt mit endständigen  
Isocyanatgruppen entsteht.

30 (C) weitere Umsetzung mit einer Verbindung, die zwei  
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und  
mindestens eine zur Anionenbildung befähigte  
Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung  
befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem  
35 tertiären Amin neutralisiert worden ist, Über-  
führung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen  
zweiten Zwischenprodukts in eine überwiegend  
wäßrige Phase und

- 1 (D) Umsetzung der noch erhaltenen Isocyanatgruppen  
mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/  
oder sekundären Aminogruppen,  
- nach einer Abluftzeit als Deckschicht ein trans-  
parentes Überzugsmittel aufgebracht wird und  
- anschließend das beschichtete Substrat erhitzt und die  
Überzugsschichten gemeinsam gehärtet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß für die Herstellung der Polyurethandis-  
persion anstelle eines Teils der Komponente (C) eine  
Verbindung (E) verwendet wird, die zwei gegenüber  
Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, jedoch  
frei ist von zur Anionenbildung befähigten Gruppen.
12. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht  
als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserver-  
dünnbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis  
80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Poly-  
urethandispersion, enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Anteil des Melaminharzes, bezogen auf den  
Festkörpergehalt der Polyurethandispersion 20 bis  
60 Gew.-% beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht  
als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdünn-  
bares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnbares  
Polyacrylatharz enthält, wobei das Gewichtsverhältnis  
Melaminharz : Polyesterharz und/oder Polyacrylharz  
2 : 1 bis 1 : 4 beträgt und der Gesamtanteil an  
Melaminharz, Polyester- und Polyacrylatharz, be-  
zogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandisper-

- 1 sion, 1 bis 80 Gew.-% beträgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß der Anteil an Melaminharz, Polyester- und Polyacrylatharz 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht  
10 als zusätzliche Bindemittelkomponenten ein blockiertes Polyisocyanat, zusammen mit einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder einem wasserverdünnbaren Polyacrylatharz, enthält, wobei der Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz insgesamt  
15 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.
17. Verfahren nach Anspruch 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht  
20 0,5 bis 25 Gew.-% Metallpigmente, bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt an Bindemittel enthält.
18. Substrat, beschichtet mit einem Mehrschichtüberzug,  
25 der erhalten worden ist durch Aufbringung eines wasserverdünnbaren Überzugsmittels, das Pigmente und gegebenenfalls Verlaufsmittel, Thixotropierungsmittel, Füllstoffe, organische Lösungsmittel und andere Hilfsstoffe enthalten hat, Aufbringung eines transparenten  
30 Überzugsmittels als Deckschicht und anschließende Erhitzung des beschichteten Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel für die Basisschicht als Bindemittel eine wäßrige Polyurethandispersion mit einer Säurezahl des Polyurethanharzes von 5 bis  
35 70 enthalten hat, die hergestellt worden ist durch Umsetzung